

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-166498  
(P2002-166498A)

(43)公開日 平成14年6月11日 (2002.6.11)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	マーク一(参考)
B 32 B 25/16		B 32 B 25/16	4 F 0 7 1
B 29 C 41/18		B 29 C 41/18	4 F 1 0 0
B 32 B 5/18		B 32 B 5/18	4 F 2 0 5
27/32		27/32	Z 4 J 0 0 2
C 08 J 5/00	C E S	C 08 J 5/00	C E S
	審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 15 頁)		最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-362497(P2000-362497)

(22)出願日 平成12年11月29日 (2000.11.29)

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 杉本 博之

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工  
業株式会社内

(74)代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 複合成形体

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 ポリオレフィン系樹脂及び特定の水添ジエン系共重合体を必須の成分として含有する熱可塑性エラストマー組成物からなる、柔軟性に優れ、折り曲げた時に折り曲げられた部分が白化しにくく、80°C程度からポリオレフィン系樹脂の融点未満の温度で加熱した時に光沢を発しない粉末成形体及び樹脂ビーズ発泡体からなる、リサイクル性及び軽量性にも優れた複合成形体を得る。

【解決手段】 下記(a)及び(b)が積層されてなる複合成形体。(a) : 下記(I)100重量部及び(I)  
I)10~1000重量部を含有する熱可塑性エラスト  
マー組成物からなる粉末成形体。(I) : ポリオレフィ  
ン系樹脂(I) : 特定の条件を充足する水添ジエン系共  
重合体(b) : 樹脂ビーズ発泡体。

(2)

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(a)及び(b)が積層されてなる複合成形体。

(a) : 下記(I)100重量部及び(II)10~100重量部を含有する熱可塑性エラストマー組成物からなる粉末成形体

(I) : ポリオレフィン系樹脂

(II) : 下記①~⑦のすべての条件を充足する水添ジエン系共重合体

①: 水添ジエン系共重合体が下記(A)及び(B)の構造単位を含有すること

(A) : ビニル芳香族化合物重合体ブロック

(B) : 下記(B1)、(B2)及び(B3)から選ばれる少なくとも一種類のブロック

(B1) : ビニル芳香族化合物と共にジエンのランダム共重合体ブロックが水添されてなるブロック

(B2) : ビニル芳香族化合物と共にジエンとからな \*

$$V \leq 0.375 \times S + 1.$$

⑥: 水添ジエン系共重合体中における共役ジエン単位の二重結合の80%以上が水添されていること

⑦: 水添ジエン系共重合体の数平均分子量が5万~60万であること

(b) : 樹脂ビーズ発泡体

【請求項2】 (II)が、一般式[(A)-(B1)]n-(A)、[(A)-(B2)]n-(A)、[(A)-(B3)]n-(A)、[(A)-(B1)]n、[(A)-(B2)]n又は[(A)-(B3)]n(但し、nは1以上の整数でくり返し単位の(A)、(B1)、(B2)及び(B3)は同じであつても異なってもよい)で表わされる水添ジエン系共重合体である請求項1記載の複合成形体。

【請求項3】 (II)において、共役ジエンがブタジエンであり、ビニル芳香族化合物がスチレンである請求項1記載の複合成形体。

【請求項4】 熱可塑性エラストマー組成物が、(I)100重量部あたり、下記(III)250重量部以下を含有する請求項1記載の複合成形体。

(III) : エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体

【請求項5】 粉末成形体が粉末スラッシュ成形体である請求項1記載の複合成形体。

【請求項6】 請求項1記載の(a)及び(b)並びに下記(c)が、(a)-(c)-(b)の位置関係で積層されてなる複合成形体。

(c) : 中間層

【請求項7】 中間層がソリッド層である請求項6記載の複合成形体。

【請求項8】 中間層が発泡層である請求項6記載の複合成形体。

【請求項9】 (a)及び(c)が、粉末成形法により一体に成形されてなる請求項6記載の複合成形体。

\*り、ビニル芳香族化合物が漸増するテーパー状ブロックが水添されてなるブロック

(B3) : 共役ジエン重合体ブロックが水添されてなるブロック

②: 水添ジエン系共重合体中に含まれる全ビニル芳香族化合物単位含有量(T)が10~18重量%であること

③: 水添ジエン系共重合体中の全ビニル芳香族化合物単位含有量に対する上記①の(A)のビニル芳香族化合物単位含有量の割合(S:百分率)が3%以上であること

④: 水添ジエン系共重合体中の水添された全共役ジエン単位数に対する炭素数2以上の側鎖を有する水添された共役ジエン単位数の割合(V:百分率)が60%を超えること

⑤: 水添ジエン系共重合体中の上記②の(T)、上記③の(S)及び上記④の(V)との関係が下記式(1)を満足すること

$$25 \times T + 40 \quad (1)$$

【請求項10】 請求項1記載の(a)及び(b)並びに下記(d)が、(a)-(b)-(d)の位置関係で積層されてなる複合積層体。

(d) : 熱可塑性樹脂からなる芯材層

【請求項11】 請求項1記載の(a)及び(b)、請求項6記載の(c)並びに請求項10記載の(d)が、(a)-(c)-(b)-(d)の位置関係で積層されてなる複合成形体。

【請求項12】 (a)及び(c)が、粉末成形法により一体に成形されてなる請求項11記載の複合成形体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、複合成形体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、表面に皮シボ、ステッチなどの複雑な凹凸模様を有するシート状の成形体は、自動車内装部品などの表皮材として用いられている。粉末成形法によって、鋭いコーナー部や入り組んだメーターバイザー部を有するインストルメントパネルのような複雑な形状を有し、かつしほ転写性にも優れた成形体を製造することができる。かかる粉末成形体として、従来の塩化ビニル系樹脂からなる粉末成形体の代替物であるオレフィン系熱可塑性エラストマーが粉碎されてなるパウダーを粉末成形して得られる粉末成形体が提案されている(たとえば、特開平5-1183号公報及び特開平5-5050号公報などを参照。)。

【0003】 しかしながら、このような方法で得られた粉末成形体は、塩化ビニル系樹脂からなる粉末成形体と比較して硬く、また折り曲げた際に白化しやすい性質を有するため、該粉末成形体を製造したのち金型から脱型する際や該粉末成形体を目的とする形状に予め賦形する

(3)

4

<sup>3</sup>  
際などに、折り曲げられた部分が白化して外観不良が生じる傾向があるため、発泡層及び／又は芯材層が積層されてなる複合成形体の表皮材として実用的ではなかった。

【0004】また、特開平7-82433号公報には、ポリオレフィン系樹脂とスチレン含量20重量%以下の水素添加スチレン・ブタジエンゴムからなる粉末樹脂組成物について記載されている。しかしながら、この粉末樹脂組成物を粉末成形して得られる粉末成形体は、折り曲げた時に折り曲げられた部分は白化しないものの、80°C程度からポリオレフィン系樹脂の融点未満の温度で加熱した時に光沢を発するため、自動車内装部品の表皮材として用いた場合に外観不良を生じるという問題点があり、発泡層及び／又は芯材層が積層されてなる複合成形体の表皮材として実用的ではなかった（夏場に自動車を屋外に保管すると、インストルメントパネルのような自動車内装部品の表面の温度は80～120°C程度に昇温することが知られている。）。

【0005】また、リサイクル性及び意匠性の観点から、表皮層、発泡層及び／又は芯材層が積層されてなる、複雑な形状を有するポリオレフィン系の複合成形体が、特にインストルメントパネル、ドア部品、コンソールボックス等の自動車内装部品分野で強く求められている。さらに、地球環境問題等から、燃料消費を抑制するために、このような自動車内装部品の軽量化も求められている。

【0006】特開平9-29872号公報には、ポリ塩化ビニル系材料からなる粉末成形体及びポリプロピレン系樹脂ビーズ発泡体からなる複合成形体が記載されているが、同系の材料に統一されておらずリサイクル性の観点から問題があった。

【0007】また、特開平10-244885号公報、特開平11-953号公報、特開平11-20028号公報、特開平11-333960号公報等には、ポリオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物からなる粉末成形体を有する、発泡層及び／又は芯材層が積層されてなる複合成形体が提案されているが、先述の要件をすべて満足する複合成形体は知られていなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】かかる状況の下、本発明が解決しようとする課題は、ポリオレフィン系樹脂及\*

$$V \leq 0.375 \times S + 1.$$

⑥：水添ジエン系共重合体中における共役ジエン単位の二重結合の80%以上が水添されていること

⑦：水添ジエン系共重合体の数平均分子量が5万～40万であること

(b)：樹脂ビーズ発泡体

また、本発明のうち第二の発明は、前記第一の発明の(a)及び(b)並びに

(c)：中間層が、(a)-(c)-(b)の位置関係

\* び特定の水添ジエン系共重合体を必須の成分として含有する熱可塑性エラストマー組成物からなる、柔軟性に優れ、折り曲げた時に折り曲げられた部分が白化しにくく、80°C程度からポリオレフィン系樹脂の融点未満の温度で加熱した時に光沢を発しない粉末成形体及び樹脂ビーズ発泡体からなるリサイクル性及び軽量化にも優れた複合成形体を提供する点に存するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明のうち第一の発明は、(a)：下記(I)100重量部及び  
10 (II)10～1000重量部を含有する熱可塑性エラストマー組成物からなる粉末成形体及び(b)：樹脂ビーズ発泡体が積層されてなる複合成形体に係るものである。

(I)：ポリオレフィン系樹脂

(II)：下記①～⑦のすべての条件を充足する水添ジエン系共重合体

①：水添ジエン系共重合体が下記(A)及び(B)の構造単位を含有すること

20 (A)：ビニル芳香族化合物重合体ブロック  
(B)：下記(B1)、(B2)及び(B3)から選ばれる少なくとも一種類のブロック  
(B1)：ビニル芳香族化合物と共にジエンのランダム共重合体ブロックが水添されてなるブロック  
(B2)：ビニル芳香族化合物と共にジエンとからなり、ビニル芳香族化合物が漸増するテーパー状ブロックが水添されてなるブロック  
(B3)：共役ジエン重合体ブロックが水添されてなるブロック

30 ②：水添ジエン系共重合体中に含まれる全ビニル芳香族化合物単位含有量(T)が10～18重量%であること  
③：水添ジエン系共重合体中の全ビニル芳香族化合物単位含有量に対する上記①の(A)のビニル芳香族化合物単位含有量の割合(S：百分率)が3%以上であること  
④：水添ジエン系共重合体中の水添された全共役ジエン単位数に対する炭素数2以上の側鎖を有する水添された共役ジエン単位数の割合(V：百分率)が60%を超えること

⑤：水添ジエン系共重合体中の上記②の(T)、上記③の(S)及び上記④の(V)との関係が下記式(1)を満足すること

$$25 \times T + 40 \quad (1)$$

で積層されてなる複合成形体に係るものである。また、本発明のうち第三の発明は、前記第一の発明の(a)及び(b)並びに

(d)：熱可塑性樹脂からなる芯材層が、(a)－(b)－(d)の位置関係で積層されてなる複合成形体に係るものである。また、本発明のうち第四の発明は、前記第一の発明の(a)及び(b)、前記第二の発明の(c)並びに前記第三の発明の(d)が、(a)－

(4)

5

(c) - (b) - (d) の位置関係で積層されてなるに係るものである。

## 【0010】

【発明の実施の形態】本発明の複合成形体を構成する粉末成形体に用いられる熱可塑性エラストマー組成物に含まれる(I)はポリオレフィン系樹脂であり、高い結晶性を有するオレフィンの単独重合体又は共重合体から選ばれる少なくとも1種類である。該オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの炭素原子数が2~8のオレフィンがあげられる。該(I)の例には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ(1-ブテン)、プロピレンとエチレンとの共重合体、プロピレンとそれ以外の $\alpha$ -オレフィン(たとえば1-ブテンなど)との共重合体があげられる。(I)がプロピレン-エチレン共重合体樹脂又はプロピレン-1-ブテン共重合体樹脂である場合には、熱可塑性エラストマー組成物が、耐熱性・柔軟性に優れた成形体を与えうる点で好ましい。(I)の結晶化度は50%以上あることが必要であり、60%以上あることが好ましい。ここで結晶化度とは、X線構造解析法により求められる。

【0011】また、2段階以上で、エチレン及び炭素原子数が3~8の $\alpha$ -オレフィンから選ばれる2種類以上のモノマーが共重合されてなる共重合体を用いることができる。たとえば、第一段階でプロピレンを単独重合させ、第二段階でプロピレンと、エチレン、又はプロピレン以外の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて得られる共重合体を用いることができる。なお、粉末成形法により得られる成形体の強度の観点から、(I)のJIS K-7210に準拠して230℃、荷重2.16kgfで測定したメルトフローレート(MFR)は、通常は20~500g/10分、好ましくは50~300g/10分、特に好ましくは100~300g/10分の範囲内である。なお、該(I)として、有機過酸化物等を用いて分解して得られて高流動化品を使用することもできる。

【0012】本発明の複合成形体を構成する粉末成形体に用いられる熱可塑性エラストマー組成物に含まれる

(II)は、前記①~⑦のすべての条件を充足する水添ジエン系共重合体である。(II)の製造に用いられる共役ジエンの例としては、たとえば1,3-ブタジエン、イソブレン(2-メチル-1,3-ブタジエン)、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエンなどの炭素原子数4~8の共役ジエンがあげられる。中でも、1,3-ブタジエンが耐寒衝撃性に優れた粉末成形体を有する本発明の複合成形体が得られる点で好ましい。

【0013】ビニル芳香族化合物は、そのビニル基の1位又は2位がメチル基などのアルキル基などで置換されていてもよい。ビニル芳香族化合物の例としては、スチ

6

レン、p-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、t-ブチルスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルビリジンなどの炭素原子数8~12のビニル芳香族化合物があげられる。中でも、スチレンが工業的観点から好ましく用いられる。

【0014】(II)は、下記(A)及び(B)の構造単位を含有する水添ジエン系共重合体である。

(A) : ビニル芳香族化合物重合体ブロック

(B) : 下記(B1)、(B2)及び(B3)から選ばれる少なくとも一種類のブロック

(B1) : ビニル芳香族化合物と共にジエンのランダム共重合体ブロックが水添されてなるブロック

(B2) : ビニル芳香族化合物と共にジエンとからなり、ビニル芳香族化合物が漸増するテーパー状ブロックが水添されてなるブロック

(B3) : 共役ジエン重合体ブロックが水添されてなるブロック

【0015】(II)は通常、一般式[(A)-(B)]

n、[(A)-(B)]n-(A)、[(B)-(A)]n-(B)(但し、nは1以上の整数で、

(A)及び(B)が複数の場合、複数の(A)及び(B)はそれぞれ同じであっても異なっていてもよい。)で表わされる構成を有し、例えば[(A)-(B)]

1 n-(A)、[(A)-(B2)]n-(A)、又は[(A)-(B3)]n-(A)(但し、nは1以上の整数でくり返し単位の(A)、(B1)、(B2)及び(B3)は同じであっても異なってもよい。)で表わされる水添ジエン系共重合体が挙げられる

【0016】中でも、(A)-(B1)-(A)、

(A)-(B2)-(A)又は(A)-(B3)-(A)で表わされる水添ジエン系共重合体が、工業的に

製造しやすい点で好ましく、スチレン-ブタジエン・スチレン-スチレン共重合体の水添物、スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体の水添物、スチレン-イソブレン・スチレン-スチレン共重合体の水添物、スチレン-イソブレン-スチレン共重合体の水添物が工業的に容易に製造できる点で好ましい。特にはスチレン-ブタジエン-スチレン共重合体の水添物が、強度及び耐寒衝撃性に優れた粉末成形体を有する本発明の複合成形体が得られ、かつ得られる粉末成形体の強度が後述する水添ジエン系共重合体の水添された全共役ジエン単位の数に対する炭素数2以上の側鎖を有する水添された共役ジエン単位の数の割合(V:百分率)に製造上の微妙な「ふれ」

40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600 8605 8610 8615 8620 8625 8630 8635 8640 8645 8650 8655 8660 8665 8670 8675 8680 8685 8690 8695 8700 8705 8710 8715 8720 8725 8730 8735 8740 8745 8750 8755 8760 8765 8770 8775 8780 8785 8790 8795 8800 8805 8810 8815 8820 8825 8830 8835 8840 8845 8850 8855 8860 8865 8870 8875 8880 8885 8890 8895 8900 8905 8910 8915 8920 8925 8930 8935 8940 8945 8950 8955 8960 8965 8970 8975 8980 8985 8990 8995 9000 9005 9010 9015 9020 9025 9030 9035 9040 9045 9050 9055 9060 9065 9070 90

(5)

7

とが好ましい。全ビニル芳香族化合物単位含有量が18重量%を超えると、該熱可塑性エラストマー組成物を成形してなる最外層の粉末成形体が硬くなる傾向がある。また、全ビニル芳香族化合物単位含有量が10重量%未満であると、本発明の複合成形体を構成する粉末成形体が粘着性を持つという問題が生じる。なお、全ビニル芳香族化合物単位含有量は、(II)の四塩化炭素等溶液を用いて、90MHz以上の周波数における<sup>1</sup>H-NMR測定により求めることができる。

【0018】(II)の全ビニル芳香族化合物単位含有量に対する(A)ビニル芳香族化合物重合体ブロックのビニル芳香族化合物単位含有量の割合(S:百分率)は、3%以上であること(条件③)が必要であり、30~100%であることが好ましく、更には50~100%であることが好ましい。該割合が3%未満であると、本発明の複合成形体を構成する粉末成形体が粘着性を持つという問題がある。なお、該割合は、(II)の四塩化炭素を溶液を用いて、90MHz以上の周波数における<sup>1</sup>H-NMR測定により求めることができる。\*

$$V \leq 0.375 \times S + 1.$$

(1)式において、左辺の値が右辺の値を超える場合、本発明の自動車内装部品を80℃程度からポリオレフィン系樹脂の融点未満の温度で加熱した時に、本発明の複合成形体を構成する粉末成形体が光沢を発するという問題が生じる。

【0021】(II)において、共役ジエン単位の二重結合の80%以上が水添されていること(条件⑥)が必要であり、90%以上、特には96%以上水添されていることが好ましい。水添率が80%未満の場合、本発明の複合成形体を構成する粉末成形体の耐光性が低下するという問題がある。

【0022】(II)の数平均分子量が5万~40万であること(条件⑦)が、外観、強度に優れる粉末成形体を有する自動車内装部品を得るために必要であり、10万~30万の範囲であることが好ましい。該数平均分子量が5万未満であると、本発明の複合成形体を構成する粉末成形体に粘着性が発生するほか、耐熱性及び耐光性が不十分となる。また、該数平均分子量が40万を超える場合は、熱可塑性エラストマー組成物の溶融性が劣るために、十分な外観及び強度を有する粉末成形体を得ることができない。数平均分子量は、GPC法によって測定される。

【0023】(II)のJIS K-7210に準拠して230℃、荷重2.16kgfで測定したメルトフローレート(MFR)は、1~200g/10分が好ましく、好ましくは、5~100g/10分であることが、十分な外観及び強度を有する粉末成形体を有する複合成形体を得ることができる点で好ましい。

【0024】本発明の(II)は、官能基で変性してもよく、酸無水物基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、ア

\* 【0019】(II)における、共役ジエン系共重合体の水添された全共役ジエン単位の数に対する炭素数2以上の側鎖を有する水添された共役ジエン単位の数の割合(V:百分率)は60%以上であること(条件④)が必要であり、60~85%であることが好ましく、特には65~80%であることが好ましい。かかる割合が60%未満であると、本発明の複合成形体を構成する粉末成形体が硬くなり、感触に劣る傾向がある。なお、かかる割合は、赤外分析を用い、モレロ法により求めることができる。

【0020】(II)における全ビニル芳香族化合物単位含有量(T)、全ビニル芳香族化合物単位含有量に対する(A)ビニル芳香族化合物重合体ブロックのビニル芳香族化合物単位含有量の割合(S:百分率)及び水添ジエン系共重合体の水添された全共役ジエン単位の数に対する炭素数2以上の側鎖を有する水添された共役ジエン単位の数の割合(V:百分率)との関係が、下記式

(1)を満たすこと(条件⑤)が必要である。

$$25 \times T + 40 \quad (1)$$

ミノ基、イソシアネート基及びエポキシ基から選ばれた少なくとも一種の官能基を有する官能基変性体を用いることもできる。これらを用いた場合、たとえば得られた粉末成形体をポリウレタン発泡層と接着して二層成形体又は多層成形体を製造する場合に、接着性が向上するという利点を得ることが可能である。

【0025】このような(II)は、たとえば特開平3-72512号公報、特開平5-271325号公報、特開平5-271327号公報、特開平6-287365号公報などに記載された方法によって製造することができる。

【0026】本発明の複合成形体を構成する粉末成形体を製造するのに用いられる熱可塑性エラストマー組成物は、必須の成分である(I)及び(II)に加えて、(III)エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体を含有してもよい。(III)を含有する場合には、熱可塑性エラストマーパウダーの粉末成形性、及び該パウダーを粉末成形することにより得られる成形体を折り曲げた時に折り曲げられた部分の耐白化性を低下させずに、80℃程度からポリオレフィン系樹脂の融点未満の温度で加熱したときに光沢を発するがなく、更には耐寒衝撃性により優れる粉末成形体を有する複合成形体を与える。

【0027】(III)エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体とは、エチレン及び $\alpha$ -オレフィンの共重合体、エチレン、 $\alpha$ -オレフィン及び非共役ジエンの共重合体などであって、結晶性をほとんど有しない重合体又は結晶化度が50%未満である重合体である。ここで結晶化度は、X線構造解析法により求められる。 $\alpha$ -オレフィンとしてはプロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブ

(6)

9

テンなどの炭素原子数3～10の $\alpha$ -オレフィンが、非共役ジエンとしてはジシクロペンタジエン、5-2-エチリデンノルボルネン、1,4-ヘキサジエン、1,5-シクロオクタジエン、5-メチレン-2-ノルボルネンなどの炭素原子数5～15の非共役ジエンなどがそれぞれ例示される。かかる(III)としては、たとえばエチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-1-ヘキセン共重合体、エチレン-1-オクテン共重合体及びエチレン-プロピレン-5-2-エチリデンノルボルネン共重合体(以下、「EPDM」と称する。)などがあげられる。かかるエチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体は、架橋されていてもよい。

【0028】(III)中の $\alpha$ -オレフィン単位含有量は、好ましくは5～40重量%、より好ましくは10～35重量%の範囲であり、エチレン単位含有量は、通常は60～95重量%、好ましくは65～90重量%である。 $\alpha$ -オレフィン単位含有量及びエチレン単位含有量は、 $^{13}\text{C}$ -NMR法や、赤外線吸光分光法などによって求めることができる。なお、本発明の複合成形体を構成する粉末成形体の強度の観点から、このエチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体の、ASTM D-927-57Tに準じて100℃で測定したムーニー粘度[ML 1+4(100℃)]は、好ましくは10～350、より好ましくは15～300の範囲内である。

【0029】(III)を用いる場合の(III)の量は、(I)100重量部に対して250重量部以下であり、好ましくは20～200重量部である。(III)が過多であると本発明の複合成形体を構成する粉末成形体にべとつき感が生じる場合がある。

【0030】また、本発明の複合成形体を構成する粉末成形体を製造するのに用いられる熱可塑性エラストマー組成物は、必須の成分である(I)、(II)に加えて、本発明の効果を損なわない範囲で、(IV)上記(III)以外のスチレン系熱可塑性エラストマーを含有してもよい。(IV)としては、たとえば、先述(II)記載と同様の構造単位(A)及び(B)を含有する水添ジエン系共重合体、ビニル芳香族化合物-共役ジエンランダム共重合体の水添物等があげられる。(IV)として、先述(II)記載と同様の構造単位(A)及び(B)を含有する水添ジエン系共重合体として、上記(II)記載の条件②～⑦の少なくとも一つの条件を満足しない水添ジエン系共重合体があげられる。

【0031】たとえば、条件⑤を充足せず、①～④及び⑥～⑦を充足する水添ジエン系共重合体を用いた場合

( $V > 0.375 \times S + 1.25 \times T + 40$  の関係式が成立する場合)、耐傷つき性により優れる粉末成形体を有する複合成形体を与える。

【0032】また、条件④を充足しない水添ジエン系共重合体を用いた場合(水添ジエン系共重合体中の水添された全共役ジエン単位数に対する炭素数2以上の側鎖を

(10)

10

有する水添された共役ジエン単位数の割合(V:百分率)が60%以下である水添ジエン系共重合体を用いた場合)、耐寒衝撃性により優れる粉末成形体を有する複合成形体を与える。

【0033】(IV)を用いる場合の(IV)の量は、(I)100重量部に対して250重量部以下であり、好ましくは20～200重量部である。(IV)が過多であると、本発明の複合成形体を構成する粉末成形体にべとつき感が生じるといった弊害が生じる。

【0034】本発明の複合成形体を構成する粉末成形体を製造するのに用いられる熱可塑性エラストマー組成物は、共役ジエン重合体の水添物、天然ゴム、ブチルゴム、クロロプロレンゴム、エピクロロヒドリンゴム、アクリルゴム等のゴム質重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体及びそのけん化物、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸グリシジル-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸グリシジル-酢酸ビニル共重合体などの他の重合体成分を含有していてもよい。

【0035】共役ジエン重合体ゴムの水添物としては、水添ポリブタジエン、水添ポリイソブレン等があげられる。これらの水添ジエン重合体中の水添された全共役ジエン単位数に対する炭素数2以上の側鎖を有する水添された共役ジエン単位数の割合(V:百分率)が60%を超えることが、最外層の粉末成形体の柔軟性の観点から好ましいが、共役ジエン重合体の水添物は該割合が異なる2以上のブロックから構成されていても良い。共役ジエン重合体の水添物を用いる場合、その量は(I)100重量部に対して250重量部以下であり、好ましくは20～200重量部である。その含有量が過多であると本発明の複合成形体を構成する粉末成形体にべとつき感が生じる場合がある。

【0036】本発明の複合成形体を構成する粉末成形体に用いられる熱可塑性エラストマー組成物は、たとえば鉱物油系軟化剤や、フェノール系、サルファイト系、フェニルアルカン系、 fosfate系、アミン系、アミド系等の耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、顔料、金属石けん、ワックス、防かび剤、抗菌剤、フィラーなどの各種添加剤などを含有していてもよい。

【0037】本発明の複合成形体を構成する粉末成形体に用いられる熱可塑性エラストマー組成物が鉱物油系軟化剤を含有する場合、溶融特性に優れた熱可塑性エラストマー組成物パウダー及び柔軟性に優れた複合成形体を得ることができる。

【0038】本発明の複合成形体を構成する粉末成形体に用いられる熱可塑性エラストマー組成物が顔料を含有する場合、ヘキサン、ベンジン、トルエン等の有機溶剤で拭いても色落ちし難い成形体を得ることができる。顔料としては、アゾ系、フタロシアニン系、スレン系、染色レーキ等の有機顔料、酸化チタン等の酸化物系、クロモ

(7)

11

酸モリブデン酸系、硫化セレン化合物、フェロシアン化合物、カーボンブラック等の無機顔料が用いられる。

【0039】顔料としては、液状物、粉末状の物のうちいずれを用いることもできる。粉末状の物を用いる場合、その1次粒径は300nm以下であることが着色の均一性の観点から好ましい。また、粉末状の顔料を用いる場合は、炭酸カルシウム、金属石鹼、酸化マグネシウム等の担体に担持させたものを用いることもできる。この場合、担体の1次粒径は通常10μm以下、好ましくは1～5μmである。この場合、粉末顔料と担体との重量比は、通常20：80～80：20、好ましくは25：75～75：25である。

【0040】本発明の複合成形体を構成する粉末成形体に用いられる熱可塑性エラストマー組成物は、前記

(I)、(II)を必須成分として含有し、必要に応じて(III)、(IV)のうちの少なくとも一種を含有する。

(II)の含有量は、(I)100重量部に対して、(I)が10～1000重量部含有することが必要であり、40～200重量部含有することが好ましい。

(I)100重量部に対する(II)の含有量が10重量部未満である場合は、本発明の複合成形体の感触が劣り、粉末成形後の脱型工程等において折り曲げられた部分が白化しやすく、1000重量部を超える場合は、本発明の粉末成形体に粘着性が発生するほか、耐熱性及び耐光性が不十分となる。

【0041】本発明の複合成形体を構成する粉末成形体に用いられる熱可塑性エラストマー組成物を後述の機械的粉碎法によって得られるパウダーを粉末成形する場\*

$$n = \{ \log \eta^*(1) - \log \eta^*(100) \} / 2 \quad (3)$$

ニュートン粘性指数nが先述の上限を超えると、本発明の複合成形体を構成する粉末成形体の機械的強度が低くなる。

【0043】本発明の複合成形体を構成する粉末成形体に用いられる熱可塑性エラストマー組成物を後述のストランドカット法、ダイフェースカット法又は溶剤処理法によって製造されるパウダーを粉末成形する場合、その組成物の250℃における複素動的粘度 $\eta^*(1)$ は $1 \times 10^2 \sim 5 \times 10^4$ ポイズであることが好ましく、更には $3 \times 10^2 \sim 8 \times 10^3$ ポイズの範囲であることが好ましい。また、この場合、ニュートン粘性指数nが0.28以下であることが必要であり、好ましくは0.01～0.20の範囲が好ましく、更には0.03～0.15の範囲であることが好ましい。

【0044】本発明の複合成形体を構成する粉末成形体に用いられる熱可塑性エラストマー組成物を得る方法としては、たとえば次の方法をあげることができる。すなわち、(I)及び(II)並びに必要に応じて配合される(III)及び(IV)のうちの少なくとも一種類を溶融混練すればよい。また、前述の成分の全種類あるいは数種類を選択して混練又は動的架橋した後に、選択しなかつ

(7)

12

\* 合、その組成物の250℃における複素動的粘度 $\eta^*$

\* (1)は $1.5 \times 10^5$ ポイズ以下であることが必要であり、 $1 \times 10^2 \sim 8 \times 10^4$ ポイズの範囲が好ましく、更には $3 \times 10^2 \sim 5 \times 10^4$ ポイズ、特に $3 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4$ ポイズの範囲であることが好ましい。ここで複素動的粘度 $\eta^*(\omega)$ とは、温度250℃、振動周波数 $\omega$ における貯蔵弾性率 $G'(\omega)$ 及び損失弾性率 $G''(\omega)$ を用いて、下記計算式(2)によって算出される値であり、複素動的粘度 $\eta^*(1)$ とは $\omega = 1$ ラジアン/秒における複素動的粘度である。

$$\eta^*(\omega) = \{ [G'(\omega)]^2 + [G''(\omega)]^2 \}^{1/2} / \omega \quad (2)$$

$\eta^*(1)$ が上記の上限を超えると、熱可塑性エラストマー組成物の溶融流動性が劣り、粉末成形法のような成形時の剪断速度が通常1秒<sup>-1</sup>以下と低い値の成形方法によって成形体を製造することが困難となる傾向にある。

【0042】本発明の複合成形体を構成する粉末成形体に用いられる熱可塑性エラストマー組成物の粉末成形を後述の機械的粉碎法によって得られるパウダーを用いて行う場合、ニュートン粘性指数nが0.67以下であることが必要であり、好ましくは0.01～0.35の範囲が好ましく、更には0.03～0.25の範囲であることが好ましい。ここでニュートン粘性指数nとは前記の複素動的粘度 $\eta^*(1)$ と温度250℃、振動周波数 $\omega = 100$ ラジアン/秒で測定される複素動的粘度 $\eta^*(100)$ とを用いて下記計算式(3)によって算出される値である。

$$n = \{ \log \eta^*(1) - \log \eta^*(100) \} / 2 \quad (3)$$

た成分を溶融混練することによっても製造することができる。たとえば、(I)、(II)、(III)及び(IV)を含有し、(I)及び/又は(III)が分子内及び/又は分子間で架橋している熱可塑性エラストマー組成物は、通常は(I)と(III)とを動的架橋した後に、更に(II)及び(IV)を添加して混練することにより製造することができる。ここで、混練には、一軸押出機、二軸押出機、ニーダー、ロール等を用いることができる。なお、先述の各種添加剤及び各種重合体の配合は、たとえば、これらの添加剤が予め配合された(I)、(I)I、(III)又は(IV)を用いたり、上記成分の混練や動的架橋の際に配合することにより行うことができる。

【0045】該混練混合物の動的架橋は、たとえば、該混練混合物と架橋剤とを加熱下に混練することにより行うことができる。架橋剤としては、通常は、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシノ)ヘキサン、ジクミルパーオキサイドなどの有機過酸化物が用いられる。架橋剤は、(I)及び(II)並びに必要に応じて配合される(III)及び(IV)のうちの少なくとも一種類の合計100重量部あたり、通常は1重量部以下、好ましくは0.1～0.8重量部、より好ましく

(8)

13

は0.2～0.6重量部の範囲で使用される。架橋剤として有機過酸化物を用いる場合には、ビスマレイミド化合物などの架橋助剤の存在下に動的架橋を行うと、優れた耐熱性を有する粉末成形体を有する複合成形体を与える熱可塑性エラストマー組成物を得ることができる。この場合、有機過酸化物の使用量は、(I)及び(II)並びに必要に応じて配合される(III)及び(IV)のうちの少なくとも一種類のうち架橋に付される成分の合計100重量部あたり、通常は0.8重量部以下、好ましくは0.2～0.8重量部、より好ましくは0.4～0.6重量部の範囲である。

【0046】架橋助剤の使用量は、(I)及び(II)並びに必要に応じて配合される(III)及び(IV)のうち少なくとも一種類のうち、架橋に付される成分の合計100重量部あたり、通常は1.5重量部以下、好ましくは0.2～1重量部、より好ましくは0.4～0.8重量部の範囲である。架橋助剤は架橋剤の添加の前に配合されることが好ましく、通常は架橋に付される前記成分を予備混練する際に添加される。

【0047】(I)及び(II)並びに必要に応じて用いられる(III)及び(IV)のうち少なくとも一種類の架橋は、これらのうち架橋に付される成分、架橋剤、及び必要なときには更に架橋助剤を、加熱しながら一軸押出機や二軸押出機などを用いて加熱下、たとえば150～250℃の温度範囲で混練することにより行うことができる。また、硫黄架橋などの方法で架橋を行うことも可能である。

【0048】これらの添加剤や他の重合体成分は、(I)及び(II)並びに必要に応じて用いられる(II)I及び(IV)のうち少なくとも一種類に予め含有されて用いられてもよいし、上記の混練や動的架橋に際して、又はその後に混練などによって配合されてもよい。なお、鉱物油系軟化剤を用いる場合、鉱物油系軟化剤が(III)に予め含有された油展エチレン- $\alpha$ -オレフィン系共重合体を用いると、上記の混練や動的架橋を容易に行うことができる。

【0049】なお、前記した複素動的粘度やニュートン粘性指数で示される物性値を満足する熱可塑性エラストマー組成物を製造するためには、上記の混練や動的架橋の程度、熱可塑性エラストマー組成物を構成する各成分の種類やその使用量、動的架橋における架橋剤や架橋助剤の種類やその使用量、添加剤の種類やその使用量などが適宜選択される。中でも混練や動的架橋における剪断速度が上記の物性値に与える影響は大きく、剪断速度 $1 \times 10^3 \text{秒}^{-1}$ 以上で混練や動的架橋することが好ましい。

【0050】本発明の複合成形体を構成する粉末成形体を製造するのに用いられる熱可塑性エラストマー組成物のパウダーは、前述の方法で得られた熱可塑性エラストマー組成物を機械的に粉碎する方法、又はストランドカ

(8)

14

ット法、ダイフェースカット法、溶剤処理法によって製造することができる。

【0051】このような熱可塑性エラストマー組成物を機械的に粉碎する方法として、冷凍粉碎法又は常温粉碎法があげられる。冷凍粉碎法は、該熱可塑性エラストマー組成物をそのガラス転移温度以下、好ましくは-70℃以下、さらに好ましくは-90℃以下に冷却し、冷却状態を保ったまま粉碎する方法である。また、該熱可塑性エラストマー組成物をそのガラス転移温度よりも高い温度で粉碎すること（常温粉碎法）も可能であるが、得られる粉碎物の粒径が不揃いとなり、粉末成形が行いにくくなる傾向にある。

【0052】また、該熱可塑性エラストマー組成物の冷却状態を保ちながら粉碎するためには、粉碎効率がよく、発熱が少ない方法で粉碎することが好ましく、たとえばボールミルなどの衝撃式粉碎機を用いる機械的粉碎法などが用いられる。この方法での熱可塑性エラストマー組成物のパウダーは通常、タイラー標準篩24メッシュ（目開き $700 \mu\text{m} \times 700 \mu\text{m}$ ）を通過する大きさであり、好ましくは28メッシュ（目開き $590 \mu\text{m} \times 590 \mu\text{m}$ ）を通過する大きさであり、更に好ましくは32メッシュ（目開き $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ ）、特に好ましくは42メッシュ（目開き $355 \mu\text{m} \times 355 \mu\text{m}$ ）を通過する大きさである。

【0053】該熱可塑性エラストマー組成物のパウダーは、その形状が不均一であるため、その表面に微細粉体をコーティングすることによって、その粉体流動性を改良することができる。微細粉体としては、1次粒径が $10 \mu\text{m}$ 以下の微細粉体が用いられる。微細粉体としては、無機酸化物、ペースト用塩化ビニル樹脂、脂肪酸金属塩、炭酸カルシウム、粉末顔料（ただし、顔料を熱可塑性エラストマー組成物に含有せしめる場合は、その顔料と同色であることが好ましい）等があげられる。微細粉体の1次粒径は $10 \mu\text{m}$ 以下のことが必要であり、好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以下、更には $5 \text{nm} \sim 5 \mu\text{m}$ であることが好ましい。ここで1次粒径とは、透過型電子顕微鏡（TEM）により微細粉体の写真を撮影し、任意に1000個程度の粒子を選択して粒子の直径を測定し、これらの粒子の直径を粒子の個数で除した値である。

【0054】無機酸化物としては、アルミナ、シリカ、アルミナシリカ、炭酸カルシウム等があげられる。アルミナはそのほとんどが、化学式 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 単位で構成される微細粉体である。アルミナは種々の結晶形態を有するが、いずれの結晶形態のものを用いることができる。これらは結晶形態によって、 $\alpha$ -アルミナ、 $\beta$ -アルミナ、 $\gamma$ -アルミナなどと呼ばれている。デグサ社製のアルミナC（ $\gamma$ -アルミナ）、住友化学工業株式会社製のAKP-G008（ $\alpha$ -アルミナ）などがあげられる。

【0055】シリカは、そのほとんどが、化学式 $\text{SiC}_2$ 単位で構成される微細粉体である。天然珪藻土の粉碎、

(9)

15

珪酸ナトリウムの分解等の方法によって製造される。デグサ社製のOX50などがあげられる。アルミナシリカとは、前述のアルミナ及びシリカを主成分として含有する無機酸化物である。

【0056】これらの無機酸化物は、その表面がジメチルシリコーンオイル等でコーティングされていてもよいし、トリメチルシリル基等で表面処理されていてもよい。

【0057】粉末顔料としては、アゾ系、フタロシアン系、スレン系、染色レーク等の有機顔料、酸化チタン等の酸化物系、クロモ酸モリブデン酸系、硫化セレン化合物、フェロシアン化合物、カーボンブラック等の無機顔料が用いられる。

【0058】これら微細粉体は単独で、あるいは1次粒径が10μm以下のもの同士を複数組み合わせて使用されることが好ましい。たとえば、無機酸化物単独を用いることもできるし、粉末顔料と無機酸化物とを組み合わせて用いることも可能である。微細粉体として、その1次粒径が300nm以下のものと、300nm～10μmのものを組み合わせて使用した場合、各々を単独で用いた場合と比較して、さらにかさ比重(パッキング性)及び耐凝集性の優れた熱可塑性エラストマー組成物のパウダーを得ることができる。

【0059】また、粉末顔料を用いる場合は、炭酸カルシウム、金属石鹼、酸化マグネシウム等の担体に担持させたものを用いることもできる。この場合、担体の1次粒径は通常10μm以下、好ましくは1μm～5μmである。この場合、粉末顔料と担体との重量比は、通常20：80～80：20、好ましくは25：75～75：25である。

【0060】微細粉体の添加量は熱可塑性エラストマー組成物のパウダー100重量部に対して、0.1～10重量部であり、好ましくは0.2～8重量部である。添加量が0.1重量部未満では、該熱可塑性エラストマーのパウダーの粉体流動特性及び粉末成形性に劣る。10重量部を超えると該熱可塑性エラストマーのパウダー間の熱融着が低下するため、得られる粉末成形体の強度が乏しくなる傾向がある。

【0061】該熱可塑性エラストマー組成物のパウダーに微細粉体を配合する方法としては、微細粉体が熱可塑性エラストマーのパウダー上に均一付着する方法であれば、特に限定されるものではない。たとえば、ジャケットのついたブレンダーや高速回転型ミキサー等を使用してブレンドする方法などがあげられる。中でもヘンシェルミキサーと呼ばれるように、せん断力を加えることによりパウダーの互着を防止して均一に分散させる方法が好ましい。また、配合は通常室温で行われる。

【0062】本発明の複合成形体を構成する粉末成形体を製造するのに用いられる熱可塑性エラストマー組成物

16

のパウダーは、下記の方法によても製造することができる。この場合、先述の微細粉体を配合しなくとも、粉体流動性に優れたパウダーを得ることができるが、該微細粉体を配合すると更に粉体流動性を改良することもできる。

【0063】溶剤処理法：熱可塑性エラストマー組成物をそのガラス転移温度以下(通常は-70℃以下、好ましくは-90℃以下)に冷却し、粉碎する。次いで、上記の冷凍粉碎法によって製造された熱可塑性エラストマー組成物のパウダーを、熱可塑性エラストマー組成物との相溶性に劣る溶剤中で、分散剤と乳化剤の存在下に、熱可塑性エラストマー組成物の溶融温度以上、好ましくは該溶融温度よりも30～50℃高い温度で攪拌した後、冷却する(たとえば、特開昭62-280226号公報参照)。溶剤処理法においては、溶剤としては、たとえばエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどが、熱可塑性エラストマー組成物100重量部あたり、通常は300～1000重量部、好ましくは400～800重量部の範囲で使用される。分散剤としては、たとえばエチレンーアクリル酸共重合体、無水ケイ酸、酸化チタンなどが、熱可塑性エラストマー組成物100重量部あたり、通常は5～20重量部、好ましくは10～15重量部の範囲で使用される。乳化剤としては、たとえばポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリエチレングリコールモノラウレート、ソルビタントリステアレートなどが、熱可塑性エラストマー組成物100重量部あたり、通常は3～15重量部、好ましくは5～10重量部の範囲で使用される。

【0064】ストランドカット法：溶融している熱可塑性エラストマー組成物をダイスから空气中に押し出してストランドとし、これを冷却して切断する(たとえば、特開昭50-149747号公報参照)。前記のストランドカット法においては、ダイスの吐出口径は、通常は0.1～3mm、好ましくは0.2～2mmの範囲にある。ダイスの吐出口1個あたりの熱可塑性エラストマー組成物の吐出速度は、通常は0.1～5kg／時、好ましくは0.5～3kg／時の範囲にある。ストランドの引取速度は、通常は1～100m／分、好ましくは5～50m／分の範囲にある。また、冷却されたストランドは、通常は1.4mm以下、好ましくは0.3～1.2mmに切断される。

【0065】ダイフェースカット法：溶融している熱可塑性エラストマー組成物をダイスから水中に押し出しながら切断する。ダイフェースカット法においては、ダイスの吐出口径は、通常は0.1～3mm、好ましくは0.2～2mmの範囲にある。ダイスの吐出口1個あたりの熱可塑性エラストマー組成物の吐出速度は、通常は0.1～5kg／時、好ましくは0.5～3kg／時の範囲にある。水の温度は、通常は30～70℃、好まし

(10)

17

くは40～60℃の範囲にある。

【0066】上記の熱可塑性エラストマー組成物のパウダーは、粉末スラッシュ成形法、流動浸漬法、静電塗装法、粉末溶射法、粉末回転成形法などの種々の粉末成形法に適用することができる。たとえば、粉末スラッシュ成形法は次のようにして行われる。

【0067】第一工程：金型の成形面上に、フッ素系及び／又はシリコン系離型剤を塗布する工程  
本発明の熱可塑性エラストマー組成物のパウダーで粉末成形を行う際、第六工程において金型から取り外す際、金型内面との密着力が強い場合があるため、無理に取り外しを試みると、得られた成形体が破れことがある。従って、必須ではないが、金型内面を予めシリコーン系離型剤やフッ素系離型剤等のスプレーでコートしておくことが好ましい。シリコーン系スプレーとしては、たとえば信越シリコーン社製のKF96SP（有機溶剤希釈品）等が、フッ素系スプレーとしては、ダイキン社製のダイフリーGA-6010（有機溶剤希釈品）、ME-413（水希釈品）等があげられる。

【0068】第二工程：熱可塑性エラストマー組成物のパウダーの溶融温度以上に加熱された金型の成形面上に、熱可塑性エラストマー組成物のパウダーを供給する工程

熱可塑性エラストマー組成物のパウダーを、該組成物の溶融温度以上、通常は160～320℃、好ましくは210～300℃に加熱された金型の成形面上に供給する。この方法において、金型は、たとえばガス加熱炉方式、熱媒体油循環方式、熱媒体油内又は熱流動砂内への浸漬方式、高周波誘導加熱方式などによって加熱される。熱可塑性エラストマー組成物のパウダーを熱融着させるための加熱時間は、目的とする成形体の大きさや厚みなどに応じて適宜選択される。

【0069】第三工程：第二工程の成形面上で熱可塑性エラストマー組成物のパウダーを所定の時間加熱し、少なくともその表面が溶融したパウダーを、互いに融着させる工程

該成形面上で前記パウダーを所定の時間の間加熱し、少なくとも表面が溶融したパウダーを、互いに融着させる。

【0070】第四工程：第三工程における所定時間が経過した後に、融着しなかったパウダーを回収する工程  
該所定時間が経過した後に、融着しなかったパウダーを回収する。

【0071】第五工程：必要に応じて、溶融した熱可塑性エラストマー組成物のパウダーがのっている金型をさらに加熱する工程

必要であれば、溶融した熱可塑性エラストマー組成物のパウダーがのっている金型を更に加熱する。

【0072】第六工程：第五工程の後、金型を冷却して、その上に形成された成形体を金型から取り外す工程

18

金型を冷却して、その上に形成された成形体を金型から取り外す。また、熱可塑性エラストマー組成物製造の際に、先述の滑剤を内部添加することにより、前述の第六工程における成形体の取り外しの際に必要な負荷を軽減する効果がある。この場合、前述の第一工程を省略することもできる。滑剤の添加量は通常、熱可塑性エラストマー組成物100重量部あたり、5重量部以下、好ましくは0.1～2重量部の範囲である。滑剤添加量が5重量部を超えると、得られる粉末成形体の強度が低下したり、金型表面が汚染される等の問題が生じることがある。

【0073】本発明の複合成形体は、粉末成形体及び後述する樹脂ビーズ発泡体とが積層されてなる複合成形体であるが、これらの間に中間層が積層されていてよい。

【0074】中間層が積層されている場合、後述する樹脂ビーズ発泡体を積層する際の熱量及び／又は圧力が高い時に、粉末成形体に賦与されたしづ模様やステッチ模様の変形を防ぐことができる。中間層はソリッド層であっても発泡層であっても良いが、発泡層である場合は、感触（反発弾性）に優れるとともに、樹脂ビーズ発泡体を積層する際に、粉末成形体に賦与されたしづ模様やステッチ模様の変形を完全に防ぐことが可能になる。

【0075】ここで中間層は、前記粉末成形体とともに、二層粉末成形法により（特開平5-473号公報など参照）一体的に製造することもできるし、別途製造した中間体を接着剤などを用いて、前記粉末成形法と接着させる方法によって製造することもできる。

【0076】中間層はソリッド層であってもよいし、発泡層であっても良い。中間層としては、本発明（I）と同様のポリオレフィン系樹脂またはポリオレフィン系エラストマーが好ましく用いられる。ポリオレフィン系エラストマーは、本発明の熱可塑性エラストマー組成物であってもよいし、それ以外のものであってもよい。

【0077】二層粉末成形法によって粉末成形体及び中間層からなる一体的に製造するには、二層粉末スラッシュ成形法（特開平5-473号公報など参照）が好ましく用いられる。中間層を形成するためのパウダーは、本発明に用いられる熱可塑性エラストマー組成物と同様に製造することができる。

【0078】二層粉末スラッシュ成形法では、その成形面に複雑な模様を有していてもよい金型を前述の熱可塑性エラストマー組成物のパウダーの溶融温度以上に加熱したのち、該金型の成形面上に上記の熱可塑性エラストマー組成物のパウダーを供給し、パウダー同士を互いに熱融着させて該成形面上にシート状溶融物を得たのち熱融着しなかった余分のパウダーを除去し、次いでこのシート状溶融物の上に中間層を形成するためのパウダーを供給し、該パウダー同士を互いに熱融着させて該成形面上に中間層となるシート状溶融物を得たのち、熱融着し

(11)

19

なかつた余分のパウダー除去し、その後必要により加熱して中間層（ソリッド層又は発泡層）を形成させればよい。

【0079】中間層を発泡層とする場合、発泡剤を含有する中間層用のパウダーは、中間層を構成するポリオレフィン系樹脂又はエラストマー・ポリオレフィン系エラストマーのパウダーの内部に予め含有させておく方法、あるいは前述のヘンシェルミキサー等の回転ミキサーによつて、該パウダーの表面にコーティングさせる方法により製造することができる。

【0080】発泡剤は、前述の微細粉体と同時に配合することもできる。発泡剤としては、通常は熱分解型発泡剤が用いられる。かかる熱分解型発泡剤の例には、アゾジカルボンアミド、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、ジアゾジアミノベンゼンなどのアゾ化合物、ベンゼンスルホニルヒドラジド、ベンゼン-1, 3-スルホニルヒドラジド、p-トルエンスルホニルヒドラジドなどのスルホニルヒドラジド化合物、N, N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N, N'-ジニトロソ-N, N'-ジメチルテレフタルアミドなどのニトロソ化合物、テレフタルアジドなどのアジド化合物、重炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウムなどの炭酸塩類などが含まれる。中でも、アゾジカルボンアミドが好ましく使用される。発泡剤の配合は、通常は発泡剤の分解温度以下の温度で行われる。また、中間層用のパウダーは、発泡剤と共に、発泡助剤やセル調整剤を含有していてよい。

【0081】また、発泡剤を含有する中間層用のパウダーとして、特開平7-228720号公報等で用いられているポリエチレン系発泡性組成物を用いることもできる。これらの中間層用のパウダーに、先述の微細粉体が配合されていてよい。

【0082】更に、粉末成形法によって、非発泡層—発泡層—非発泡層からなる複合成形体とすることも可能である。この場合、非発泡層は同一のものであつてもよいし、異なるものであつてもよい。

【0083】また、中間層を接着剤などを用いて、前記粉末成形体と接着させる方法によって製造することもできる。この場合、中間層はソリッド層であつても良いし、発泡層であつても良いが、真空成形、射出成形、押出成形法等により予め成形されたものが使用される。中間層が発泡層となる場合は、予め電子線架橋を施した後に発泡させることにより、後述する樹脂ビーズ発泡体を積層する際、熱及び／又は圧力に対する耐性が優れ、感触にも優れた複合成形体を製造することができる。前記粉末成形体と中間層は、接着剤を用いて接着することもできるし、粉末成形体及び／又は中間層を予め加熱した後に、必要に応じて加圧しながら接着することもできる。また、中間層の溶融温度が140℃程度以下の場合は、後述する樹脂ビーズ発泡体を積層する際に、熱及び

20

／又は圧力を利用して接着することもできる。

【0084】本発明の複合成形体は、粉末成形体及び樹脂ビーズ発泡体が積層されてなるものであるが、樹脂ビーズ発泡体は、特開平11-953号公報、特開平10-244885号公報、特開平11-20028号公報等に記載された方法により製造することができる。樹脂ビーズ発泡体は、通常ポリプロピレン、変性ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂材料からなり、添加薬剤と発泡剤を加えて気泡を成形発生、成長させ20～50倍程度に発泡せしめた、1～2mm程度の粒径の予備発泡済ビーズを、通常蒸気加熱して該予備発泡済樹脂ビーズ同士を融着させるとともに、粉末成形体と積層することにより得ることができる。

【0085】粉末成形体が中間層と接着されている場合は、中間層側に該樹脂ビーズ発泡体が積層される。

【0086】樹脂ビーズ発泡体は、耐衝撃性、防音性強度に優れ、さらには軽量性に優れるために、後述する熱可塑性樹脂芯材がなくとも、自動車内装材料等に使用することができる。

【0087】また、本発明の複合成形体は、樹脂ビーズ発泡体の粉末成形体とは異なる面に、熱可塑性樹脂からなる芯材層が積層されていても良い。この場合、強度にさらに優れた複合成形体を得ることができる。この場合、該複合成形体は、粉末成形体—樹脂ビーズ発泡体—熱可塑性樹脂からなる芯材層の順で積層されてなる。

【0088】また、中間層を有する場合は、該複合成形体は、粉末成形体—中間層—樹脂ビーズ発泡体—熱可塑性樹脂からなる芯材層の順で積層されてなる。

【0089】熱可塑性樹脂からなる芯材層に用いられる熱可塑性樹脂としては、たとえばポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、ABS（アクリロニトリル-バタジエン-スチレン共重合体）樹脂などが用いられる。中でも、ポリプロピレンなどのポリオレフィンが好ましく使用される。この場合、例えば複合成形体の樹脂ビーズ発泡層側に熱可塑性樹脂溶融体を供給し、加圧する方法によって容易に製造することができる。

【0090】熱可塑性樹脂溶融体とはその溶融温度以上に加熱されて溶融状態にある熱可塑性樹脂である。かかる熱可塑性樹脂溶融体の供給は加圧の前であつてもよいし、加圧と同時的であつてもよい。また加圧は金型などを用いて行われてもよいし、熱可塑性樹脂溶融体の供給圧力によって行われてもよい。かかる成形方法としては、たとえば射出成形法、低圧射出成形法、低圧圧縮成形法などがあげられる。

【0091】具体的には、開放された一対の金型間に本発明の複合成形体を供給し、次いで該成形体の樹脂ビーズ発泡体側と、これに対向する一方の金型との間に熱可塑性樹脂溶融体を供給した後又は供給しながら両金型を型締めすればよい。

【0092】ここで、両金型の開閉方向はとくに限定さ

(12)

21

れるものではなく、上下方向であってもよいし、水平方向であってもよい。

【0093】熱可塑性樹脂溶融体は両金型の型締め完了後に供給してもよいが、表皮材である複合成形体のずれが少なく、模様の転写度も向上した多層成形体が得られる点で、両金型が未閉鎖の間に供給しながら又は供給した後に両金型を型締めすることができる。熱可塑性樹脂溶融体の供給方法は特に限定されるものではなく、たとえば複合成形体の樹脂ビーズ発泡体側の金型内に設けた樹脂通路から供給することができる。また、溶融樹脂の供給ノーズを両金型間に挿入して溶融樹脂を供給し、その後、供給ノーズを系外に後退させて両金型を閉鎖してもよい。

【0094】また熱可塑性樹脂からなる芯材層は、予め射出成形等の方法で成形されてなるものを、複合成形体の樹脂ビーズ発泡体側に貼合することもできる。この場合、貼合は樹脂ビーズ発泡体及び/又は熱可塑性樹脂からなる芯材層に接着剤等を塗布した後、必要に応じて加圧する等の方法により行われる。また、かかる芯材層は、予め発泡されたものであっても良い。該芯材層が発泡されてるものであり、かつ架橋されたものである場合は、さらに強度に優れた複合成形体を得ることができる。

【0095】本発明の複合成形体は、上記の粉末成形体及び樹脂ビーズ発泡体が積層されてなるものであるが、インストルメントパネル、ハンドル、ドアパネル、コンソールボックス等に用いることができる。

【0096】また、本発明の複合成形体を構成する粉末成形体の表面を塗料により塗装することにより、成形体の耐傷つき性及び耐摩耗性を向上させることも可能である。塗料としては、公知のウレタン系、アクリル系等の塗料を使用することができる。さらには、シームレスエアバッグシステムを内蔵した自動車内装材料として用いることも可能である。

【0097】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例には限定されない。熱可塑性エラストマー組成物及び成形体の評価は以下の方法によって行った。

〔1〕複素動的粘度  $\eta^*$  (1) 及びニュートン粘性指数 n

レオメトリックス社製ダイナミックアナライザ (RD S-7700型) を用いて貯蔵弾性率 G' ( $\omega$ ) 及び損失弾性率 G'' ( $\omega$ ) を振動周波数  $\omega = 1$  ラジアン/秒又は 100 ラジアン/秒で測定し、前記の計算式 (2) によって複素動的粘度  $\eta^*$  (1) と  $\eta^*$  (100) とを算出した。なお、測定は平行平板モード、印加歪み 5%、サンプル温度 250°C で行った。また、 $\eta^*$  (1) と  $\eta^*$  (100) とを用いて、前記の計算式 (3) によってニュートン粘性指数 n を求めた。

22

〔2〕(II) 水添ジエン系共重合体における、全ビニル芳香族化合物単位含有量

(II) の四塩化炭素溶液を用いて、<sup>1</sup>H-NMR 測定法 (周波数 90 MHz) より求めた。

〔3〕(II) 水添ジエン系共重合体における、水添された全共役ジエン単位の数に対する炭素数 2 以上の側鎖を有する水添された共役ジエン単位の数の割合 (V) 赤外分析を用い、モレロ法により求めた。

〔4〕(II) における水添ジエン系共重合体中の全ビニル芳香族化合物含有量に対する (A) ビニル芳香族化合物重合体ブロック中のビニル芳香族化合物含有量の割合

(II) の四塩化炭素溶液を用いて、<sup>1</sup>H-NMR 測定法 (周波数 90 MHz) より求めた。

〔5〕水添ジエン系共重合体における共役ジエン単位の二重結合の水添率

(II) の四塩化炭素溶液を用いて、<sup>1</sup>H-NMR 測定法 (周波数 90 MHz) より求めた。

〔6〕水添ジエン系共重合体の数平均分子量

(II) のテトラヒドロフラン溶液を用いて、38°C におけるゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GP C) 法により、ポリスチレン換算値として求めた。

〔7〕熱可塑性エラストマー組成物のパウダーを粉末スラッシュ成形して得られた粉末スラッシュ成形体の折り曲げ白化性

後述の粉末スラッシュ成形法によって得られた 1 mm 厚の成形体を、1 cm × 5 cm に切断し、折り曲げ荷重 1 kg で折り曲げたのち 1 分後に荷重を除き、折り曲げにより白化した部分の幅を基にして下記の基準によって評価した。

30 1 : 白化部分の認められた。

2 : 白化部分が認められなかった。

〔8〕複合成形体を加温した時の外観変化

後述の方法により得られた複合成形体を 110°C に制御したギアオープ (タバイ株式会社製、パーエクトオープン、型番 PH-200) 内に 100 時間入れ、加熱前後に置けるグロス値をデジタル変角光度計 (スガ試験機株式会社製、型番 UGV-5DI、反射角 60°) により測定し、加熱前後のグロス値の差を基に判定した。

40 1 : グロス値の差が 0.6 よりも大であった。

2 : グロス値の差が 0.3 を超え 0.6 以下の範囲内にあった。

3 : グロス値の差が 0.3 以下であった。

〔0098〕実施例 1

〔熱可塑性エラストマー組成物パウダーの製造〕プロピレン-エチレン共重合体樹脂 [住友化学工業株式会社製、エチレン単位含有量 5 重量%、MFR = 228 g/10 分] 100 重量部、及びスチレン-バタジエン-スチレン共重合体 ((A)-(B3)-(A) 構造に該当) の水添物 [全スチレン単位含有量 15 重量%、全ス

(13)

23

チレン単位含有量に対する(A)部のビニル芳香族化合物単位含有量100%、MFR=30g/10分、水添された全共役ジエン単位に対する炭素数2以上の側鎖を有する水添された共役ジエン単位の割合は80%、水添率98%、数平均分子量13万】122重量部、エチレン-プロピレン共重合体ゴム【住友化学工業株式会社製、エスプレンV0141、プロピレン単位含有量27重量%、MFR=0.7g/10分】49重量部及び茶色顔料を2.6重量部を二軸混練機【日本製鋼株式会社製、TEX-44】を用いて、温度170で混練して組成物 [ $\eta^*$ (1)=1.2×10<sup>3</sup>ポイズ、n=0.04]を得、これを切断機を用いて切断してペレットを得た。このペレットを液体窒素を用いて-120℃で冷却後、冷却状態を保ったまま粉碎し、熱可塑性エラストマー組成物のパウダー【タイラー標準篩42メッシュ(目開き355μm×355μm)を通過】を得た。

【粉末スラッシュ成形法による成形体の製造】得られた熱可塑性エラストマー組成物のパウダーを、280℃に加熱されたしづ模様付き金型(30cm角)の成形面上に供給し、次いで15秒間放置した後、余剰のパウダーを払い落とし、280℃のオープン内に1分間保管した。その後、シート状に溶融した熱可塑性エラストマー組成物のパウダーの載った金型を水冷し、該金型からシートを脱型することにより、厚さ1mmの成形体を得た。

【0099】【複合成形体の製造】次いで、先に得られた粉末スラッシュ粉末成形体をビーズ発泡成形金型にセットし、閉じられた一对の金型間に、予め20倍に予備発泡されたポリプロピレン発泡ビーズを投入し、140℃の加圧蒸気を加えてポリプロピレン発泡ビーズを融着させることにより、粉末成形体及び樹脂ビーズ発泡体が積層されてなる複合成形体を得た。評価結果を表1及び表2に示す。

#### 【0100】実施例2

実施例1で使用したスチレン-ブタジエン-スチレン共重合体の代わりに、スチレン-ブタジエン・スチレン-スチレン共重合体の水添物((A)-(B1)-(A)構造に該当、全スチレン単位含有量16重量%、全スチレン単位含有量に対する(A)部のビニル芳香族化合物単位含有量85%、MFR=10g/10分、水添された全共役ジエン単位に対する炭素数2以上の側鎖を有す

(13)

24

る水添された共役ジエン単位の割合は75%、水添率98%、数平均分子量13万)を使用した以外は実施例1に準拠して評価を行った。評価結果を表1及び表2に示す。

#### 【0101】比較例1

実施例1で使用したスチレン-ブタジエン-スチレン共重合体の代わりに、スチレン-ブタジエン・スチレン-スチレン共重合体の水添物((A)-(B1)-(A)構造に該当、全スチレン単位含有量9重量%、全スチレン単位含有量に対する(A)部のビニル芳香族化合物単位含有量48%、MFR=10g/10分、水添された全共役ジエン単位に対する炭素数2以上の側鎖を有する水添された共役ジエン単位の割合は80%、水添率98%、数平均分子量20万)を使用した以外は実施例1に準拠して評価を行った。評価結果を表1及び表2に示す。

#### 【0102】実施例3

実施例1において使用した粉末成形スラッシュ成形体の代わりに、下記の二層粉末スラッシュ成形体を用いた以外は、実施例1に準拠して評価を行った。評価結果を表2に示す。

【0103】【二層粉末スラッシュ成形体の製造方法】実施例1で得られた熱可塑性エラストマー組成物のパウダーを、280℃に加熱されたしづ模様付き金型(30cm角)の成形面上に供給し、次いで8秒間放置した後、余剰のパウダーを払い落とした。次いで、エチレン-グリシル酸メチル-酢酸ビニル共重合体(住友化学工業株式会社製、ボンドファースト20B)のパウダー100重量部、テレフタル酸の粉末5重量部、発泡剤の粉末(三協化成株式会社製、アゾジカーボンアミド(ADC A)C-191)5重量部をヘンシェルミキサーを用いて混合して得られた粉末組成物を先述の成形面上に供給し、20秒間放置した後、余剰の粉末組成物を払い落とした後、280℃のオープン内に1分間保管した。その後、溶融した熱可塑性エラストマー組成物のパウダーの載った金型を水冷し、該金型からシートを脱型することにより、非発泡層及び発泡層(中間層)とからなる粉末成形体を得た。非発泡層の厚みは0.8mm、発泡層の厚みは4.5mmであった。

#### 【0104】

【表1】水添ジエン系共重合体

(14)

25

26

	実施例			比較例
	1	2	3	1
水添ジエン系共重合体の構造 )(A)-(B3)-(A) )-(A) )-(A) )-(A)	(A)-(B3) )(A)-(A)	(A)-(B1) )(A)	(A)-(B3) )(A)	(A)-(B1) )(A)
全スチレン単位含有量(重量%)	15	16	15	9
全スチレン単位含有量に対する、 (A)中のビニル芳香族化合物単位含有量の割合(S:%)	100	85	100	48
MFR(g/10分)	30	10	30	9
水添された全共役ジエン単位の数に対する炭素数2以上の側鎖を有する水添された共役ジエン単位の数の割合(V:%)	80	75	80	80
関係式(1)：満たす○、満たさない×(数値は右辺値) 96 90 96 69	○ 96	○ 90	○ 96	× 69
共役ジエン単位の二重結合の水添率(%)	98	98	98	98
水添ジエン系共重合体の数平均分子量(万)	13	13	13	20

【0105】

【表2】粉末スラッシュ成形体及び複合成形体の諸物性

	実施例			比較例
	1	2	3	1
$\eta^*(1)$ (ボイド)	$1.0 \times 10^3$	$2.0 \times 10^3$	$1.0 \times 10^3$	$2.0 \times 10^3$
n	0.04	0.05	0.04	0.05
粉末スラッシュ成形体の折り曲げ白化性	2	2	2	2
複合成形体の耐熱性	3	3	3	1

【0106】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明により、ポリオレフィン系樹脂及び特定の水添ジエン系共重合体を必須の成分として含有する熱可塑性エラストマー組成物からなる、柔軟性に優れ、折り曲げた時に折り曲げられ

た部分が白化しにくく、80℃程度からポリオレフィン系樹脂の融点未満の温度で加熱した時に光沢を発しない粉末成形体及び樹脂ビーズ発泡体からなる、リサイクル性及び軽量性にも優れた複合成形体を得ることができた。

フロントページの続き

(51) Int.C1.7

識別記号

F I

テ-マコ-ド(参考)

C 0 8 L 23/00

C 0 8 L 23/00

23/08

23/08

53/02

53/02

// B 2 9 K 9:06

B 2 9 K 9:06

B 2 9 L 31:56

B 2 9 L 31:56

(15)

F ターム(参考) 4F071 AA12X AA14 AA15 AA20  
AA22X AA75 AH07 BA01  
BB01 BB13  
4F100 AK01B AK01D AK03A AK12A  
AK12J AK28A AK28J AK28K  
AK62A AL02A AL03A AL05A  
AL06A AL09A AR00C AT00C  
BA02 BA03 BA04 BA07 BA10A  
BA10B BA10D DJ01B DJ01C  
DJ05B EC03A EC03C GB33  
JA07A JB16A JB16D JK13  
JL03 JL16 YY00A  
4F205 AA03 AA46J AA47J AD05  
AD08 AD17 AG03 AG20 AH26  
GA13 GB01 GC04 GE02 GE24  
GN13 GN18 GN29 GW41  
4J002 BB03W BB05W BB05Y BB12W  
BB14W BB15W BB15Y BB17W  
BP01X FD010 FD060 FD090  
GN00